

Rec'd PTO 11 MAY 2005  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 62-001705

(43)Date of publication of application : 07.01.1987

(51)Int.Cl.

C08F 20/14  
C08F 2/02  
C08J 3/12  
// C08J 3/24

(21)Application number : 60-140572

(71)Applicant : KYOWA GAS CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1985

(72)Inventor : MATSUMARU SHIGEO

ISOI SHUJI

MOCHIZUKI AKIHIRO

**(54) METHACRYLIC RESIN MOLDING MATERIAL**

(57)Abstract:

PURPOSE: A molding material providing a molded article useful as automobile parts, having improved fluidity stability during molding, good heat resistance, solvent resistance, impact resistance and surface hardness, obtained by crosslinking partially a mixture containing a specific resin raw material and a crosslinking agent.

CONSTITUTION: A mixture consisting of (A) a resin raw material selected from syrup containing an alkyl methacrylate monomer (e.g., methyl methacrylate, etc.), an  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated monomer mixture comprising an alkyl methacrylate as a main component and its polymer and (B) 2W250pts.wt. based on 100pts.wt. resin raw material of a crosslinking agent (e.g., 1,3-propylene glycol dimethacrylate, etc.) is partially polymerized to give a molding material having  $\leq 90$ wt% total polymer content wherein a partially crosslinked gelatinous polymer having a polymer ratio 4W75wt% higher than that of the mixture is ground into  $\leq 5$ mm average particle diameter.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-1705

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和62年(1987)1月7日  
C 08 F 20/14  
2/02  
C 08 J 3/12 CEY 7102-4J  
A-8115-4F  
// C 08 J 3/24 CEY 8115-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)<sup>+</sup>

④ 発明の名称 メタクリル系樹脂成形材料

② 特 願 昭60-140572

② 出 願 昭60(1985)6月28日

⑦ 発 明 者 松 丸 重 雄 大宮市大字高木字天神1480-2 協和ガス化学工業株式会  
社大宮研究所内  
⑦ 発 明 者 磯 井 修 二 大宮市大字高木字天神1480-2 協和ガス化学工業株式会  
社大宮研究所内  
⑦ 発 明 者 望 月 明 廣 大宮市大字高木字天神1480-2 協和ガス化学工業株式会  
社大宮研究所内  
⑦ 出 願 人 協和ガス化学工業株式 東京都中央区日本橋3丁目8番2号  
会社  
⑦ 代 理 人 弁理士 八 田 幹 雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

メタクリル系樹脂成形材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップからなる群から選ばれた樹脂原料および(B) 該樹脂原料100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が90重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~75重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体が平均粒径5 $\mu$ m以下に破碎されてなるメタクリル系樹脂成形材料。

(2) 該メタクリル系樹脂成形材料がペースト状を呈するものである特許請求の範囲第1項に記載のメタクリル系樹脂成形材料。

(3) アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数が1~4である特許請求の範囲第1項ま

たは第2項に記載のメタクリル系樹脂成形材料。

(4) 樹脂原料100重量部当りの架橋剤量が4~150重量部であり、かつ重合体の含有率が前記混合物中の重合体含有率よりも10~65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなる特許請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載のメタクリル系樹脂成形材料。

(5) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載のメタクリル系樹脂成形材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、メタクリル系樹脂成形材料に関するものである。詳しく述べると、架橋された成形物を得るためのかつ特に成形時の流動安定性の優れたメタクリル系樹脂成形材料に関するものである。

(従来の技術)

一般に、メチルメタクリレートを主成分とするメタクリル系樹脂は、その優れた耐候性および卓越した透明性により照明用カバー、自動車用部品、

看板、装飾品、雑貨等種々分野で用いられているが、前記メタクリル系樹脂は線状重合体であるために、耐熱性、耐溶剤性、耐衝撃性、表面硬度が不十分であるという欠点があった。例えば、耐熱性に関しては100℃程度が限界であり、耐熱性を必要とする各分野のからの要求には充分応えられないのが現状である。例えば、自動車用部品としてのヘッドランプ用カバーとしては使用できず、またテールランプの場合、従来品に比べてランプ自体の大型化あるいは照度増大からくる発熱量の増加およびコスト低減に伴う薄肉化の両面から耐熱性の向上が要求され、また自動車、二輪車（オートバイ）のメーターカバー、太陽熱エネルギー利用の温水器カバー等直射日光下での温度が非常に上昇する部品への用途の広がりが期待されるので、水の沸点以上でも充分耐え得るメタクリル系樹脂の開発が期待されている。

従来、メタクリル系樹脂の耐熱性向上を目的として、メチルメタクリレートと $\alpha$ -メチルスチレンを共重合させる方法（米国特許第3,135,723号）

、メチルメタクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレンおよび無水マレイン酸を共重合させる方法（特公昭45-31,953号、特公昭49-10,156号）、メチルメタクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレンおよびマレイミドを共重合させる方法（特開昭48-95,490号）等数多くの方法が提案されている。

しかしながら、これらの方法はいずれも耐熱性は向上するものの、重合速度が著しく遅かったり、重合率が上昇せずに高い重合率が得られなかったり、また比較的短時間で効率よく重合体を得られても、重合体の帯色が強く、透明性、耐候性、表面硬度、機械的強度等が低下するなど一長一短で、工業的生産が極めて難しく、実用化に至っていないのが現状である。

一方、一般に線状重合体に架橋構造を導入すれば、耐熱性、耐溶剤性等が向上することは考えられるが、架橋重合体は、すでに三次元構造を形成しているので、この架橋重合体を射出成形法、押出成形法、移送成形法により成形することは不可能である。また、鑄込重合法により成形する場合

には、ボイド、発泡等を生じ易いので複雑な形状のものは成形できないだけでなく、その生産性も低いという欠点がある。

児玉等は高分子化学第27巻第297号第65頁以下に「橋かけ重合体の成形性改良の一方向として、官能基間の距離の長いものを使用し、かなりの程度モノマーが存在する状態で、たとえば、第1段重合を終了したところで（重合率90%以上）成形し、それから、第2段重合を行なって重合を完結する方法も可能である。」と記載している。しかしながら、その具体例についての記載はなく、その上児玉等の記載の基づく本発明者の追試によれば、第1段重合を終了したのち金型中で加熱圧縮成形したところ試料は固化するものの流動せず粉状となり、全く成形性を示さなかった。従って、児玉等の記載にある成形とは極めて単純な曲げ加工程度を意味し、この方法を、本発明の目的とする流動を伴う成形に適用することは不可能であった。

本発明者らは先に、上記のごとき要望を達し得

るものとして、特願昭59-057,258号に示すように、(A)アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含むシラップからなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法を見出した。該メタクリル系樹脂成形材料は、常温または高められた温度で剪断応力を与えることにより流動するので、圧縮成形法、押出成形法、移送成形法等の成形方法を用いて、鑄込み重合では成形できないような複雑な形状の製品をも得ることができ、また該成形品は、優れた耐熱性、耐溶剤性、耐衝撃性等の諸性能を示し、かつその透明性、耐候性等のメタクリル系樹脂の本来有する優れた諸性能も低下することな

く合せもつものとなるものであった。しかしながら、本発明者が、さらに該メタクリル系樹脂成形材料について研究を行なったところ、該メタクリル系樹脂成形材料に圧力が加えられて流動状態となった際に、若干ではあるが流動に一時的な滞留が見られ、このために成形品に、材料の延伸倍率を増加させたときにちぎれて流れた模様等の外観不良を生じ、かつ重合率の高い材料は金型の転写性が劣ることが判明した。また、流動状態とするために必要とされる剪断応力もまだかなり高いものが必要とされさらに改良の余地のあるものであった。

(発明が解決しようとする問題点)

従って本発明は、上記のごときメタクリル系樹脂成形材料の有する問題点を改良しようとするものである。

すなわち本発明は、改良されたメタクリル系樹脂成形材料を提供することを目的とするものである。本発明はまた、架橋された成形物を得るためのかつ特に成形時の流動安定性の優れたメタクリ

ル系樹脂成形材料を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

上記諸目的は、(A)アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップからなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が90重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~75重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体が平均粒径5mm以下に破碎されてなるメタクリル系樹脂成形材料により達成される。

本発明における樹脂原料(A)として使用される単量体としては、アルキルメタクリレート単独あるいはアルキルメタクリレートおよびこれと共重合し得る $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体との混合物がある。このような単量体混合物の場合に

は、アルキルメタクリレートが50モル%以上であることが望ましく、また60モル%以上であることが好ましい。アルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート等があるが、メチルメタクリレートが特に好ましい。

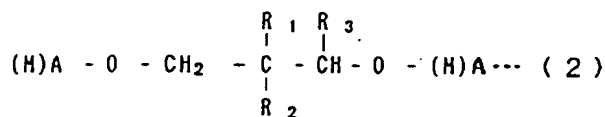
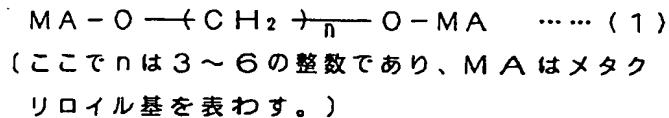
共重合性単量体としては、主成分として使用されるアルキルメタクリレート(例えばメチルメタクリレート)以外の他のアルキルメタクリレート(例えば上記アルキルメタクリレートや2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等)、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等のアルキルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2

-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ネオジム、アクリル酸鉛、アクリル酸ホウ素等のアクリル酸塩、メタクリル酸ネオジム、メタクリル酸鉛、メタクリル酸ホウ素等のメタクリル酸塩、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水酸等がある。

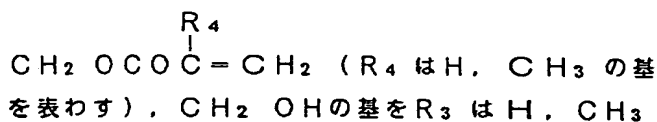
また、前記アルキルメタクリレートまたはアルキルメタクリレートを主成分とする単量体混合物

の重合体を含有するシラとして、一般に25℃で1~20、000センチボイズの粘度を有し、かつ3~40重量%、好ましくは6~20重量%の重合体を含有する単量体溶液である。

本発明において使用される架橋剤(B)としては分子内に少くとも2個の(メタ)アクリロイル基を有し、前記(メタ)アクリロイル基の間に存在する原子数が10以下である単量体であり、好ましくは下式(1)~(3)



(ここでR<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>OHの基をR<sub>2</sub>はH、CH<sub>3</sub>、



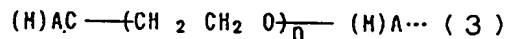
できる。

これらの架橋剤(B)の使用量は、前記樹脂原料(A)100重量部に対して2~250重量部、好ましくは4~150重量部である。すなわち、2重量部未満では最終的に得られる成形物の耐熱性の向上が認められず、一方、250重量部を越えると最終的に得られる成形物が脆弱で実用に耐えない。

本発明によるメタクリル系樹脂成形材料は、前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を重合開始剤の存在下に加熱することにより重合させ、該混合物中に存在する単量体の全量が反応することなくその一部分が反応した段階で反応を停止することにより得られるゲル状の部分重合体を用いるものである。

この場合、ゲル状部分重合体であるメタクリル系樹脂成形材料中に存在する重合体の含有率は(A)アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とするα、β-エチレン性不飽和単量体混合物およびこれらの部分重合体

の基をそれぞれ表わしR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同時に水素ではなく、(M)Aはメタクリロイル基またはアクリロイル基を表わす。]



[ここでnは1または2であり、(M)Aはメタクリロイル基またはアクリロイル基を表わす。]

これらの単量体の具体的な例としては、1,3-プロピレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ジメチロールエタンジメタクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジメタクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジメタクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートおよびジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等を挙げる事が

よりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)架橋剤の混合物中の重合体含有率よりも4~75重量%増加した値で、かつ90重量%を越えず、好ましくは10~75重量%増加した値でかつ90重量%を越えず、最も好ましくは20~65重量%増加した値でかつ90重量%を越えない範囲である。前記の重合体含有率の値が4重量%に満たない場合は生成物がゲル状を呈さず、取り扱いが不便であり、75%増加した値または90%の上限を越える場合は成形時に良好な流動を示さず、ともに本発明の目的に沿わない。

部分重合体中の重合体含率は抽出法により求めることができる。

重合開始剤としては、種々のものを使用できるが、低温活性重合開始剤と高温活性重合開始剤とを併用すれば、前記ゲル状部分重合体の生成反応を低温活性重合体開始剤の作用により行なわせ、ついでこのようにして得られるゲル状成形材料をさらに加熱して所望の物品に成形する際、前記高温活性重合開始剤の作用により行なうことができ

る。しかしながら、高温活性重合開始剤または低温活性重合開始剤のいずれか一方の重合開始剤のみ使用も可能である。

さらに、本発明の成形材料の場合、該成形材料をさらに加熱して所望の物品に成形する際に消費される重合開始剤は、ゲル状成形材料を破碎する際に混入することが可能である。したがって樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を部分的に重合させる際には、該重合過程で消失してしまう分のみの重合開始剤を混入し、得られたゲル状成形材料を破碎する際に、破碎化成形材料をさらに加熱して所望の物品に成形する際に消費される重合開始剤を混入することが、該成形材料の保存安定性をより良好なものとし得るゆえに望ましい。この場合樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を部分的に重合させる際に低温活性重合開始剤を、またゲル状成形材料を破碎する際に高温活性重合開始剤をそれぞれ混入することがより望ましい。

低温活性重合開始剤としては、例えば10時間

ジカーボネート、ジ-(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、(III)ジ-(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2,2'-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等があり、これらのうち、好ましくは(I)および(II)のグループに属する化合物であり、特に好ましくは(I)のグループに属する化合物である。

高温活性重合開始剤としては、分解温度が60~220℃の過酸化物等の重合開始剤が好ましく、成形サイクルを向上し、保存安定性を保つためには90~170℃、さらに好ましくは120~160℃の分解温度を有する重合開始剤である。また、前記高温活性重合開始剤の使用量は、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.02~2.0重量%、好ましくは0.05~2.0重量%使用される。

このような高温活性重合開始剤としては、例えば(IV)t-ブチルクミルパーオキシド、ジイ

半減期を得るため分解温度が50℃以下の過酸化物およびアソ化合物ラジカル重合開始剤がよい。この成形材料の保存安定性を高める上で、成形材料を得るための重合過程で低温活性重合開始剤は、できるだけ消失することが好ましいので、前記分解温度は26~45℃が好ましく、特に26~41℃が好ましい。また、前記低温活性重合開始剤の使用量は、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.002~1重量%、好ましくは0.005~0.1重量%使用される。

このような低温活性重合開始剤としては、例えば(I)アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、2,2'-アソビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、(II)ジ-(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ-(メトキシイソプロピル)パーオキシ

ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、D-メントールハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、1,1,2,2-テトラフェニル-1,2-エタンジオール、(V)1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、t-ブチルパーオキシアセテート、2,2-ビス(t-ブチル

パーオキシ)ブタン、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート、 $n$ -ブチル-4,4-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)バレレート、ジ- $t$ -ブチルジパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス( $t$ -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ( $t$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、(VI)  $t$ -ブチルハイドロパーオキサイド、 $m$ -トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 $t$ -ブチルパーオキシイソブチレート、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、オクタノイルパーオキサイド、デカノールパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、プロピオニルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カーボニトリル)等があり、これらのうち、好ましくは(IV)および(V)のグループに属する化合物であり、特に好ましくは(IV)のグループに属する化合物である。

4,6-オクタトリエン、1,4- $P$ -メンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、および $\alpha$ -メチルスチレン二量体がある。

このような調節剤は前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.0001~0.5重量%、好ましくは0.001~0.2重量%最も好ましくは0.005~0.1%の範囲で使用することができる。調節剤の添加量が0.0001重量%に満たない場合は本発明の調節効果が発揮されず、添加量が0.5重量%を越える場合は所望重合率に到達することができない。

本発明の方法によれば所望の重合率は前記調節剤の量、低温活性ラジカル重合開始剤の量、重合温度を選ぶことによって調整することができる。すなわち、低温活性開始剤の量を減少させるにしたがって、低重合率のところでは重合速度が著しく緩やかとなる。また、調節剤の量を多く用いるほど調節剤を使用しない場合に比べて低い重合率で重合速度が緩やかとなり、かつ、そこに到達する時間も長くなる。また重合温度が低いほど、同

前記のように、本発明によるメタクリル樹脂成形材料は、前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を前記重合開始剤の存在下に加熱して重合させる。この重合反応は10~80℃、好ましくは35~65℃の温度で10~300分間、好ましくは20~180分間行なわれる。しかして、低温活性および高温活性の両重合開始剤を併用する場合には、低温活性重合開始剤はほぼ全量消費されるが高温活性重合開始剤は、前記反応温度では分解せずにそのまま残留しているので、該成形材を使用しての成形反応時に消費される。

本発明によれば急冷などにより重合反応を停止することにより、所望重合率のゲル状部分重合物を得ることができるが、さらに本発明によれば前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を前記重合開始剤の存在下に加熱重合させるに当り、特定の調節剤の特定量を添加することにより、更に容易に所望重合率のゲル状重合体を得ることができる。このような特定の調節剤としては1,4(8)- $P$ -メンタジエン、2,6-ジメチル-2

一調合組成ではより低重合率で重合速度が緩慢になる。

本発明の方法によれば重合の途中で急冷による重合反応の停止あるいは重合開始剤の減少による重合速度の緩慢化により所望重合率のゲル状重合体を得ることができるが、本発明の第2の方法によれば、より簡単な操作で、再現性よく所望重合率のゲル状部分重合体を得ることができ、さらに、保存安定性のよいゲル状部分重合体を得ることができる。

しかして本発明の最大の特徴とするところは、このようにして得られたゲル状部分重合体を破碎して平均粒径5mm以下、好ましくは2mm以下のものとする点にある。樹脂原料(A)および架橋剤(B)を部分的に重合して得られたゲル状部分重合体はベトつかず、形状保持性を有しており、ちょうどモノマー分が網目構造状のポリマー分の各空洞内に取り込まれたような構成をなしている。該ゲル状部分重合体に破碎処理を行なうと、上記のような構成をなす各単位(すなわちある網目構

造状のポリマー分に取り込(たモノマー分)がより微小なものとされていることが明らかとなった。驚くべきことにこのように破碎処理を行ない平均粒径5 $\mu$ m以下とされたゲル状部分重合体は、圧力を加えられた際に、極めて安定した流動性を示し、またより小さな圧力によっても容易に流動すること、そして得られる成形品の物性はこのような破碎処理により何ら低下しないことが判明した。また例えば該成形樹脂材料を成形型等へ注入する際にダイスを通して押し出す際、ダイスの径Dと長さLの比、すなわちL/D比の変化による流動性の変化が、破碎処理を行なわなかったゲル状部分重合体の場合と比べて、かなり小さく、より改善されたものとなる。

ゲル状部分重合体を破碎するには、該ゲル状部分重合体の重合体含有率が比較的低い、例えば全重合体含有量が50重量%を越えない範囲にあれば、スクリー、カレンダーロール等の混練機を用いて混練することで行なわれ得る。これは、混練が周知のように破碎効果を有するものであるた

アルキルエステル等がある。また、着色剤としては、通常の染料料がいずれも使用できる。さらに、充填剤としては、ガラス繊維、炭酸カルシウム、酸化メチル、水酸化アルミニウム、粒子状カーボン、カーボン繊維、マイカフレーク、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化スズなどがある。

またこれらの添加剤または他の樹脂の配合は、ゲル状部分架橋重合剤を破碎する際に混練を行なうものであれば、この破碎時にメタクリル系樹脂成形材料中に配合することが可能である。従って、樹脂原料(A)と架橋剤(B)を部分的に架橋させる段階までは同一の条件で製造された1ロットから混練時に加える配合物を変えることにより、種々のメタクリル系樹脂成形材料を調製することができる。

本発明によるメタクリル系樹脂成形材料は、圧縮成形法、射出成形法、移送成形法等により80~170℃、好ましくは90~160℃の温度で1.5~30分間、好ましくは3~20分間加熱

めである。なお混練(う)一つの効果である分配効果は、本発明において直接的な関与はないものと思われる。このように混練を行なうことによつて、平均粒径を5 $\mu$ m以下のもの、好ましくは2 $\mu$ m以下のものとするができるが、より望ましくは該成形材料がペースト状を呈するまで混練することが望ましい。このようにペースト状とされることにより該成形材料の成形時における流動性はより良好なものとなる。

また、ゲル状部分重合体、特に上記のような混練を行なえない重合体含有率の比較的高いゲル状部分重合体は、ボールミル、カッターミル等の粉碎機を用いることで容易に破碎され得る。

なお、前記部分架橋によるゲル状成形反応の重合前の原料混合物中には、必要により連鎖移動剤、着色剤、充填剤等の添加剤または他の樹脂を配合することができる。例えば連鎖移動剤としては、アルキルの炭素数11~12のn-アルキルおよびt-アルキルメルカプタン、チオグリコール酸、アルキルの炭素数が11~8のチオグリコール酸

して所望の形状を有する物品に成形される。

つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例において、部分重合体の重合体含有率の測定は次の方法で行なった。

ソックスレー抽出器にハイドロキノンモノメチルエーテルを1,000ppm添加溶解したジクロロメタン150mlを入れ、抽出用円筒濾紙の中に、前記のゲル状重合体15gを細片状にして入れて、50℃に保たれた恒温水槽中で20時間還流抽出を行い、抽出後、抽出流を1,200mlのメタノール中に入れ、ポリマー分を分離し、濾紙中のポリマー分と合わせて、55℃で恒量になるまで減圧乾燥し、重合体の重量を求める。

#### 実施例1~2

粘度平均重合度約12,000のポリメタクリル酸メチルを8%含有するメタクリル酸メチルシラップ80重量部に、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20重量部加え、1,4(8)-p-メタジエン0.008重量%、PCND0.00



5重量%、PBD0、3重を混合溶解した混合物を板厚6mmで450×350mmの広さを持つ2枚のガラス板で、塩化ビニルのガasketを使用し間隔が10mmになる様に組み立てられたセルに注入し、60℃に加熱された恒温水槽にそのセルを投入し、2時間、2.5時間経過した後取り出し、部分重合体の重合体含有率を測定した所25、32%であった。この部分重合体を、スクリー径50mm、L/D=8の押し出し機に1cm角のサイコロ状にして供給し、押し出した所、最大粒子径2mmのペースト状の押し出し物が得られた。この流動性を測定し第1表および第1図及び第2図に示した。又あらかじめ120℃に加熱された縦250mm、横135mm、深さ35mmの第4図に示す成形品の得られる金型内に320g投入して2分間23kg/cm<sup>2</sup>で保圧した後、圧力を76kg/cm<sup>2</sup>に上昇し1分間保圧し、ついで230kg/cm<sup>2</sup>に圧力を上昇し、15分間保圧した後、金型を開いて成形品を得た。成形品は、金型どうりの形状を示し、立ち上り部に材料の流れた模様がなく、美

しい外観を有する成形品を得ることができた。

#### 流動性の測定

高化式フローテスターのシリンダー内に、実施例1～2で得られた混練メタクリル系樹脂成形材料およびこれとそれぞれ対照とされる比較例1～2で得られた未混練のメタクリル系樹脂成形材料を充填し、25℃の温度条件下で、プランジャーを定荷重で移動させて、ダイスより該成形材料を吐出させた。このときの流動時間とプランジャーの移動距離の関係を調べた。結果を第1表および第1図に示す。さらにこの流動時間とプランジャーの移動距離との関係線図の傾きから流量を求め、これにより該荷重における粘度を算出した。プランジャーにかかる圧力を変えて同様にして粘度を算出した。さらにダイスの径Dと長さLを変えて同様の測定を繰返した。得られた結果を第2表および第2図に示す。

第 1 表

	ダイス形状	荷 重	プランジャーの移動距離 mm											
			流出時間 (秒)											
	D×L	kg/cm <sup>2</sup>	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48
比較例1	1×1	10	0.6	1.0	1.1	1.2	1.6	2.2	3.0	3.5	4.0	4.5	4.7	5.0
比較例2	0.5×1	20	0.1	0.2	0.3	0.5	0.6	0.65	0.7	0.8	0.8	0.9	1.0	1.1
実施例1	1×1	10	0.8	2.5	3.2	4.0	4.7	5.4	6.1	6.8	7.5	8.1	8.6	9.1
実施例2	0.5×1	20	0.15	0.3	0.45	0.6	0.8	0.95	2.1	2.25	2.4	2.65	2.9	3.15

## 第 2 表

		粘 度 (poise )										
		L/D	剪 断 速 度 (sec <sup>-1</sup> )									
			5	10	20	50	10 <sup>2</sup>	2×10 <sup>2</sup>	5×10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	2×10 <sup>3</sup>	5×10 <sup>3</sup>
比較例 1	1	—	1.9×10 <sup>5</sup>	1.3×10 <sup>5</sup>	7.3×10 <sup>4</sup>	4.7×10 <sup>4</sup>	2.9×10 <sup>4</sup>	1.5×10 <sup>4</sup>	9.0×10 <sup>3</sup>	5.3×10 <sup>3</sup>	—	—
	2	—	1.25 ×10 <sup>5</sup>	8.2×10 <sup>4</sup>	4.6×10 <sup>4</sup>	2.9×10 <sup>4</sup>	1.8×10 <sup>4</sup>	1.1×10 <sup>4</sup>	5.6×10 <sup>3</sup>	3.4×10 <sup>3</sup>	—	—
比較例 2	1	—	—	—	1.47 ×10 <sup>5</sup>	9.0×10 <sup>5</sup>	5.4×10 <sup>5</sup>	2.7×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>	9.0×10 <sup>4</sup>	4.4×10 <sup>4</sup>	—
	2	—	—	9.0×10 <sup>5</sup>	4.0×10 <sup>5</sup>	2.8×10 <sup>5</sup>	1.7×10 <sup>5</sup>	8.6×10 <sup>4</sup>	5.0×10 <sup>4</sup>	3.0×10 <sup>4</sup>	1.5×10 <sup>4</sup>	—
実施例 1	1	—	—	—	—	2.2×10 <sup>4</sup>	1.45 ×10 <sup>4</sup>	8.1×10 <sup>3</sup>	5.2×10 <sup>3</sup>	3.4×10 <sup>3</sup>	1.8×10 <sup>3</sup>	—
	2	—	—	—	—	1.25 ×10 <sup>4</sup>	1.82 ×10 <sup>4</sup>	4.8×10 <sup>3</sup>	3.3×10 <sup>3</sup>	2.1×10 <sup>3</sup>	1.1×10 <sup>3</sup>	—
実施例 2	1	—	—	—	—	3.3×10 <sup>4</sup>	2.1×10 <sup>4</sup>	1.17 ×10 <sup>4</sup>	7.5×10 <sup>3</sup>	4.8×10 <sup>3</sup>	2.6×10 <sup>3</sup>	—
	2	—	—	—	—	2.3×10 <sup>4</sup>	1.45 ×10 <sup>4</sup>	8.0×10 <sup>3</sup>	5.1×10 <sup>3</sup>	3.3×10 <sup>3</sup>	1.55 ×10 <sup>3</sup>	—

## 実施例 3～5

粘度平均重合度約 12,000 のポリメタクリル酸メチルを 8% 含有するメタクリル酸メチルシラップ 80 重量部に、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 20 重量部加えた高粘調液体に PCND0.004 重量%, PBD0.2 重量% を混合溶解した混合物を板厚 6mm で 450×350mm の広さを持つ 2 枚のガラス板で、塩化ビニルのガセットを使用し間隔が 3mm になる様に組み立てられたセルに注入し、55℃ で 2 時間恒温水槽で重合を行なった後取り出し、部分重合体の重合体含有率を測定した結果 74% であった。この部分重合体を、株式会社朋来鉄工所製の粉碎機により、メッシュ 6mm を付け、発熱をさけるため冷却水を通水しかつ供給量を制限して粉碎した。粉碎した架橋ゲル重合体を、JIS 標準網篩 3½ メッシュ、4 メッシュ、6 メッシュ、9 メッシュ、16 メッシュ、受皿でふるい分けを行ない、6 メッシュ、9 メッシュ、16 メッシュの上に篩い分けられた破碎された部分重合体 180g を縦 200mm、横

180mm の第 3 図に示す成形品の得られる金型内に投入して金型温度 120℃、初圧 45 kg/cm<sup>2</sup> で 2 分間保圧し、次に中圧 65 kg/cm<sup>2</sup> で 1 分間、ついで高圧 230 kg/cm<sup>2</sup> で 15 分間保圧し金型を開いて成形品を得た。成形品の外観は平滑でかつ三角形の構の転写も充分なものであった。

## 比較例 1～2

実施例 1 で得られた同一ロットの部分重合体を高化式フローテスターのシリンダー内にそのまま入る様にコルクボーラーにより切り抜き流動性を測定した。結果を第 1 表と第 2 図に示した。又、実施例 1 と同一の金型内に板状のまま 320g を投入して実施例 1 と同一条件で圧縮成形を行ない成形品を得た。成形品の外観は立ち上り部分に材料の流れ模様と、上部平面にヒビワレ模様が観察された。

## 比較例 3

実施例 3 と同様にして得られた部分重合体を板状のまま 200×180mm の大きさに切り出し、実施例 3 と同様の金型で、同一条件で成形を行っ

たところ、得られた成形品は、三角形の頂点が円くなり、十分な転写性が得られなかった。

#### 比較例 4

実施例 3 で標準網篩で得られた  $3\frac{1}{2}$  メッシュの破碎された部分重合体を実施例 3 と同一金型同一条件で圧縮成形を行なったところ三角形の頂点近辺が白くなり、もろいものとなった。

#### (発明の効果)

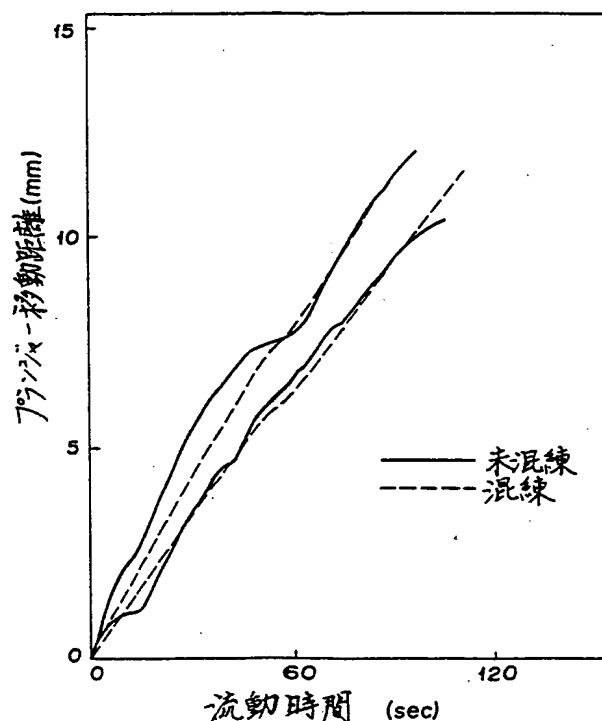
以上述べたように本発明のメタクリル系樹脂成形材料は、(A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレート主成分とする  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップからなる群から選ばれた樹脂原料および (B) 該樹脂原料 100 重量部当り 2 ~ 250 重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が 90 重量% を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも 4 ~ 75 重量% 増加させた部分架橋ゲル状重合体が平均粒径 5 mm 以下に破碎されてなるものであるから、該成形材料を用いて圧縮成

形法、射出成形法、成形法等により成形を行なう際、わずかな剪断応力与えるのみで極めて安定した流動性を示し、所望の形状へと流動し金型通りの成形品を得ることができ、ブロック状の流れを起さないため成形品の外観欠点がなく、成形時間も短縮することができる。また、転写性を向上できるため複雑な形状を有する成形品を得ることができる。そして得られる成形品は、耐熱性、耐溶剤性等の諸物性が向上し、かつメタクリル系樹脂の本来有する優れた透明性、耐候性等の諸物性もそのまま享受した架橋メタクリル系樹脂成形品である。

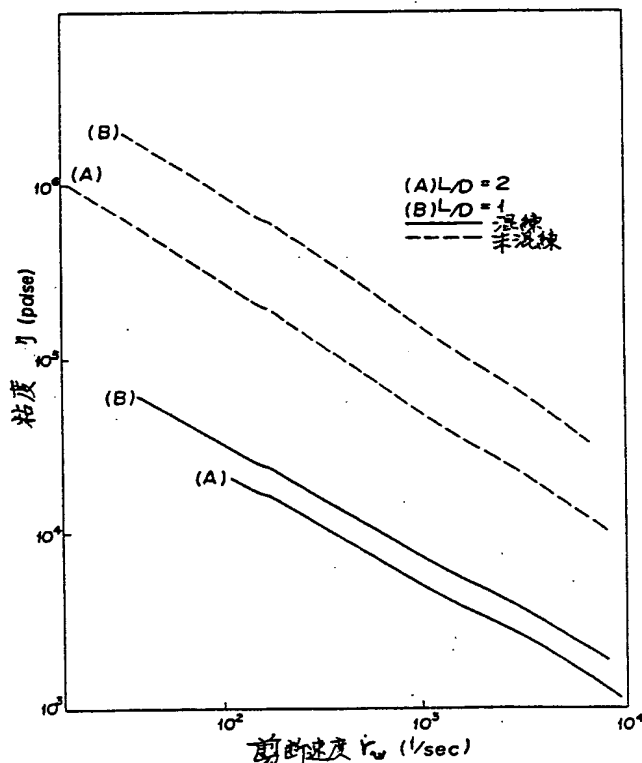
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は部分架橋メタクリル系樹脂成形材料の流動時間とプランジャー移動距離との関係を示す線図であり、第 2 図は部分架橋メタクリル系樹脂成形材料の剪断速度と粘度との関係を示す線図であり、第 3 図は金型を示す図であり、第 4 図は金型を示す図である。

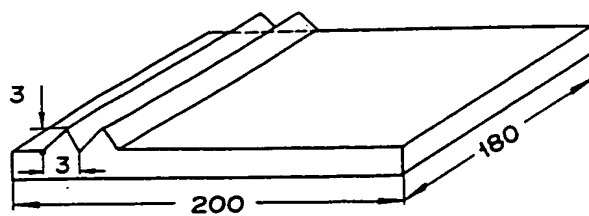
第 1 図



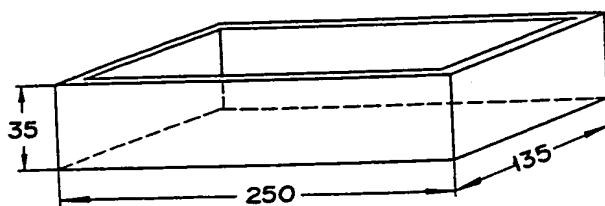
第 2 図



第 3 図



第 4 図



特許法第17条の2による補正の掲載

62-1705

補正書

平成4年3月24日



昭和60年特許願第140572号(特開昭62-1705号, 昭和62年1月7日発行 公開特許公報62-18号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3(3)

特許庁長官 深沢 亘 殿

Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号
C08F 20/14		
2/02		7107-4J
C08J 3/12	CEY	A-7918-4F
// C08J 3/24	CEY	7918-4F

1. 事件の表示  
昭和60年 特許願 第140,572号

2. 発明の名称  
メタクリル系樹脂成形材料

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地  
名 称 株式会社クラレ  
代表者 中村 尚夫

4. 代理人  
住 所 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町  
氏 名 (7234) 弁理士 八田 幹雄  
電 話 03-3230-4766 番

5. 補正命令の日付  
自発補正

6. 補正の対象  
明細書の「発明の詳細な説明」の欄



専 式 査 査

7. 補正の内容

1) 明細書第3頁第4～7行の「例えば、耐熱性に関しては100℃程度が限界であり、耐熱性を必要とする各分野のからの要求には充分応えられないのが現状である。」を下記の文に訂正する。

「例えば、耐熱性に関しては100℃程度が限界であり、耐熱性を必要とする各分野からの要求には充分応えられないのが現状である。」

2) 明細書第11頁第5～8行の「本発明において使用される架橋剤(B)としては分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有し、前記(メタ)アクリロイル基の間に存在する原子数が10以下である単量体であり、…」を下記の文に訂正する。

「本発明において使用される架橋剤(B)としては分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有し、前記(メタ)アクリロイル基の間に存在する炭素原子の数が10以下である単量体であり、…」

3) 明細書第12頁第4行の

「(M)AC—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>—(M)A…(3)」を下記の文に訂正する。

「(M)AO—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>—(M)A…(3)」

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**